Beitrag zur Kenntnis

der

Orthodiamine und Orthoamidophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Oscar Jonas

aus Laasphe (Westfalen).

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Beitrag zur Kenntnis

der

Orthodiamine und Orthoamidophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Oscar Jonas

aus Laasphe (Westfalen).

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Seinen teuren Eltern in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0227

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen besten Dank für seine thatkräftige Unterstützung auszusprechen.

Wie Ber. 5. 202 mitgeteilt wird, fand Peter Griess, dass bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf salzsaures o-Phenylendiamin prächtige, rubinrote Nadeln sich bilden, welche er als das salzsaure Salz einer Base $C_{12}H_{10}N_4$ betrachtete. Salkowsky[1]) analysierte die mit Ammoniak gefällte Base und fand die von Griess aufgestellte Formel bestätigt.

Abweichende Resultate wurden von Wiesinger[2]) und Chr. Rudolph[3]) mitgeteilt, die der Base die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ zuschrieben. Sie wurde von Wiesinger aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Soda als ein ockergelber, beim Umkrystallisieren sich zersetzender Körper erhalten. Durch die Versuche von O. Fischer und Hepp[4]) wurde dargethan, dass die von P. Griess aufgestellte Formel richtig, und dass die Base keineswegs so zersetzlich sei, wie Wiesinger annimmt.

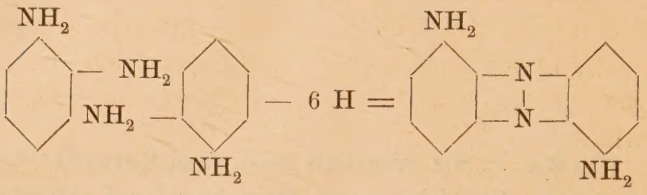
Durch Destillation der Base $C_{12}H_{10}N_4$ mit 4 Teilen Zinkstaub erhielten O. Fischer und Hepp das Monoamidophenazin und aus diesem leicht und glatt mit salpetriger Säure das Phenazin, welches sie auf Grund seiner charakteristischen Reaktionen leicht mit den Azophenylen von Clauss und Ris identifizierten.

O. Fischer und Hepp betrachteten hierauf die aus Orthophenylendiamin und Eisenchlorid erhaltene Base als

---

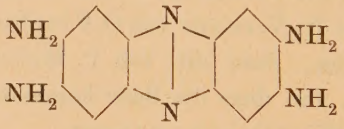
1) Ann. Chem. Pharm. 173. 58.
2) Ann. Chem. Pharm. 224. 353.
3) Ber. XII. 2211.
4) Ber. XXII. 356.

Diamidophenazin, und deuteten den Vorgang der Reaktion durch folgendes Schema an:

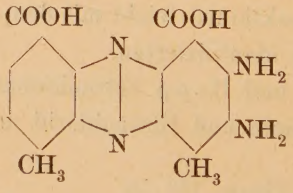


R. Nietzky teilte etwas später mit, dass bei der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf symmetrisches Tetraamidobenzol zwei Moleküle des Tetraamins zusammentreten, während zwei Stickstoffatome in Form von Ammoniak eliminiert werden und ein Tetraamidophenazin gebildet wird.

Dieser Körper enthält je zwei Amidogruppen in Orthostellung zueinander, denn er vermag sich mit zwei Molekülen eines Diketons zu einem Triazin zu vereinigen. Es kommt ihm daher folgende Konstitutionsformel zu:



Einen weiteren Beitrag zur Konstitution dieser Körper lieferte Kehrmann[1]), indem er durch Oxydation der o-Diamido-p-Toluylsäure ein Diamidoazin erhielt, welchem mit Bezug auf Amido- und Azinstickstoff die Formel



zukäme.

---

1) Ber. XII. 1983.

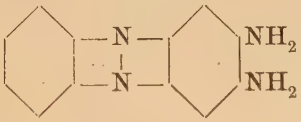
Direkte experimentelle Beweise für die Konstitution des Oxydationsproduktes des Orthophenylendiamins sind von Nietzky und Kehrmann nicht gebracht worden.

O. Fischer und Hepp[1]) haben erst durch ihre Versuche die Konstitution des Diamidophenazins endgültig bewiesen.

Die Bildung einer Diacetyl- und Diformylverbindung musste von vornherein dagegen sprechen, dass beide Amidogruppen in einem Benzolkern sich befinden, da man in diesem Falle bei der Einwirkung von Essigsäure oder Ameisensäure Anhydrobasen erwarten musste. Dass ein Orthodiamin vorlag, dafür sprach

1) dass es niemals gelang, durch salpetrige Säure eine normale Diazoverbindung zu erhalten,
2) dass das salzsaure Diamidophenazin mit Benzaldehyd bei 100° schon Salzsäure abgab und
3) dass durch Einwirkung von Benzil ein Chinoxalinderivat entstand.

Auf Grund dieser Versuche war bewiesen, dass das Diamidophenazin ein Orthodiamin ist, dem die Formel

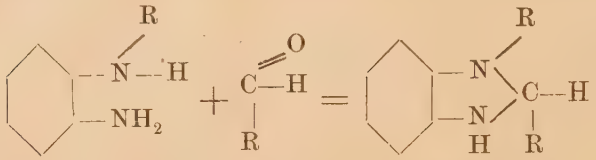


zukommt.

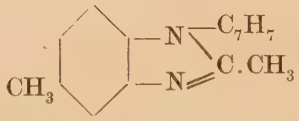
Um substituierte Orthodiamine näher kennen zu lernen, haben O. Fischer und L. Sieder[2]) mit Orthoamido-p-Ditolylamin Versuche angestellt und haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf o-Amido-p-Ditolylamin unter Wasseraustritt ein Molekül des Diamins mit einem Molekül des Aldehyds in Reaktion tritt, wobei

1) Ber. XXIII. 843.
2) Ber. XXIII. 3800.

Basen gebildet werden, welche sich von Dihydroamidinen ableiten, z. B.:



O. Fischer[1]) hat dann später mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid je nach den angewandten Verhältnissen die Monoacetylverbindung resp. die Anhydrobase



entsteht.

Bei dem Versuche, das o-Amido-p-Ditolylamin zu oxydieren, sind O. Fischer und L. Sieder[2]) auf ein Oxydationsprodukt gestossen, das in sehr schön ausgebildeten, roten Spiessen krystallisierte.

Vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung dem Wunsche, die Konstitution dieses roten Körpers aufzuklären und andere Kondensationsprodukte des o-Amido-p-Ditolylamins kennen zu lernen.

---

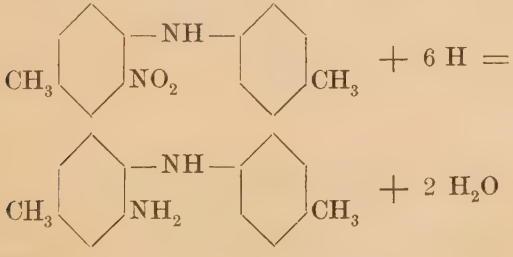
1) Ber. XXIII. 3801.

2) Ber. XXIII. 3798.

o-Amido-p-Ditolylamin.

Um zu dieser Base zu gelangen, musste man von dem p-Ditolylamin ausgehen, das nach einer Vorschrift in A. 140. 346 aus 1 Teil salzsaurem p-Toluidin und $1^1/_2$ Teilen p-Toluidin dargestellt wurde. Es zeigte sich jedoch, dass die Bildungstemperatur etwas zu niedrig angegeben war, denn die Ausbeute war unverhältnismässig besser bei einer Temperatur bis zu 290°. Auch wurde als Krystallisationsmittel statt Äther Alkohol verwandt. Das Ditolylamin wurde dann benzoyliert, darauf, wie es Eug. Lellmann[1]) angegeben hat, nitriert und aus diesem Nitroprodukt mittels Kalilauge das Mononitroparaditolylamin erhalten. Letztere Verbindung wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert. Aus der reduzierten Lösung krystallisierte das Zinndoppelsalz in schönen Blättchen aus, die, abfiltriert, in heissem Wasser gelöst wurden. Um die Lösung zu entzinnen, genügte es, eine halbe Stunde lang unter Erwärmen Schwefelwasserstoff einzuleiten. Das nun in Lösung sich befindende salzsaure Salz der Base wurde vom gebildeten Schwefelzinn heiss filtriert, und aus dem Filtrat die freie Base durch Natronlauge abgeschieden. Man erhielt so direkt ein vollständig reines Produkt, das den Schmelzpunkt 109° zeigte.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



1) Ber. 15. 831.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Base mit schön blauer Farbe gelöst, die durch Erhitzen oder längeres Stehen in Grün übergeht.

Es bleibt noch hinzuzusetzen, dass die Ausbeute bei allen angegebenen Operationen sehr schlecht war und dass aus 100 gr p-Ditolylamin im günstigsten Falle 20 gr des o-Amido-p-Ditolylamins erhalten wurden.

Einwirkung von Chloral auf o-Amido-p-Ditolylamin.

Das hier in Anwendung gebrachte Chloral wurde aus Chloralhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure abgeschieden und über Ätzkalk destilliert.

1 Molekül o-Amido-p-Ditolylamin wurde mit der für 1 Molekül berechneten Menge Chloral zusammengebracht. Es trat unter starker Erwärmung Reaktion ein. Die Masse erstarrte nach dem Erkalten zu einem dickflüssigen Öl, das zunächst mit heissem Wasser kräftig durchgeschüttelt wurde, um etwa vorhandenes überschüssiges Chloral in Chloralhydrat überzuführen und als solches in Lösung zu bringen. Dann wurde, nachdem das Wasser abgegossen war, die zurückbleibende, zähe Masse mit den verschiedensten Lösungsmitteln aufgenommen, jedoch waren auf keine Weise Krystalle zu erhalten. — Die Versuche, die beiden Körper in ätherischer, resp. in alkoholischer Lösung aufeinander wirken zu lassen, gaben dieselben negativen Resultate.

Kondensation mit Aceton.

1 Molekül o-Amido-p-Ditolylamin wurde mit der hierfür berechneten Menge Aceton in einer Einschlussröhre

3—4 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt Das o-Amido-p-Ditolylamin ging in Lösung und färbte sich dieselbe tiefrotbraun. Nach Öffnen der Röhre wurde zunächst das überschüssige Aceton abdestilliert und der Rückstand, der stark verschmiert war, nacheinander mit den gebräuchlichsten Lösungsmitteln aufgenommen, jedoch auf keine Weise Krystalle erhalten. Bei vereinzelten Fällen kam das o-Amido-p-Ditolylamin wieder unverändert zum Vorschein.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf o-Amido-p-Ditolylamin.

Zu der konzentrierten alkoholischen Lösung des o-Amido-p-Ditolylamins wurde Phtalsäureanhydrid, ebenfalls in Alkohol gelöst, in geringem Überschuss, gebracht und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 173° erhalten. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe; er ist ferner löslich in Alkalien, aus welcher Lösung er durch Salzsäure wieder abgeschieden wird.

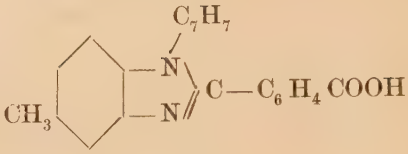
Die Analyse ergab:

C = 76,80 %;
H = 5,65 „
N = 8,26 „

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$:

C = 77,13 %
H = 5,26 „
N = 8,18 „

Dem Körper dürfte deshalb folgende Konstitution zukommen



Kondensation mit Benzoylchlorid.

Gleiche molekulare Mengen o-Amido-p-Ditolylamin und Benzoylchlorid wurden auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Die Masse erstarrte nach dem Erkalten zu einem Brei von rötlich gelbgefärbten Nadeln, die von der Mutterlauge getrennt, aus Alkohol in sternförmig gruppierten, schön ausgebildeten Nadeln krystallisierten. Der Körper ist identisch mit dem von O. Fischer und Sieder aus o-Amido-p-Ditolylamin und Benzaldehyd dargestellten Kondensationsprodukt und schmilzt wie dieses bei 156°. (B. 23, 3798).

Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf o-Amido-p-Ditolylamin.

Bernsteinsäureanhydrid wird in geringem Überschuss zu der Amidobase des p Ditolylamins gebracht und im Ölbade $^1/_4$ Stunde auf 140–150° erhitzt. Das Gemenge schmilzt zusammen und erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse. Nach dem Zerkleinern der Schmelze wurde dieselbe längere Zeit mit Wasser ausgekocht, um eventuell vorhandenes, noch unverändertes Bernsteinsäureanhydrid in Lösung zu bringen, dann auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt das

Produkt in ganz feinen, reinweissen Nadeln, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Wattefasern hatten. — Der Schmelzpunkt wurde bei 228° gefunden.

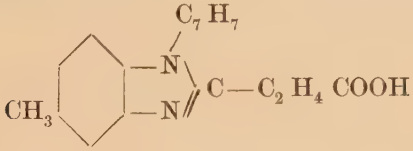
Die Analyse ergab:

C = 73,65 %
H = 6,20 „
N = 9,71 „

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$:

C = 73,46 %
H = 6,12 „
N = 9,52 „

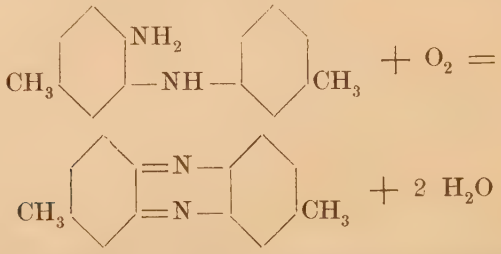
Dem Körper kommt demnach die Konstitution zu:



Destillation über Bleioxyd.

2 gr der Base wurden in einer schwerschmelzbaren Röhre mit ungefähr der 25fachen Menge Bleioxyd gemengt, diesem Gemenge nochmals eine circa 8 cm lange Schicht Bleioxyd vorgelegt und dann die Röhre im Verbrennungsofen, allmählich, von vorne nach hinten fortschreitend, zur schwachen Rotglut erhitzt. Es destillierte ein etwas gelb gefärbtes Öl über, das in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen, dort krystallinisch erstarrte. Darauf, dass die Röhre blos bis zur schwachen Rotglut erhitzt wurde, war besonders zu achten, da sonst sich das o-Amido-p-Ditolylamin vollständig zersetzte und gar keine Ausbeute erhalten wurde. Das Destillat wurde aus stark verdünntem Alkohol in schönen, bellgelben Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 156° zeigten. Die alkoho-

lische Lösung zeigte etwas Fluorescenz. Das Produkt löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in gelb übergeht. Die Bildung geht ganz analog der der Phenazins nach folgender Gleichung vor sich:



Der Körper kann demnach Ditolazin genannt werden.

Die Analyse ergab:

C = 80,19 %
H = 5,76 „

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:

C = 80,76 %
H = 5,87 „

Einwirkung von Buttersäure auf o-Amido-p-Ditolylamin.

Um zu sehen, wie organische Säure auf Ortho-Diamine einwirkt, wurden gleiche molekulare Mengen des Diamins und normaler Buttersäure zusammengebracht und längere Zeit erhitzt. Das Diamin ging dabei in Lösung; anfangs mit schön indigoblauer Färbung, die jedoch später tiefblau wurde. Aus dieser Lösung, die beim Erkalten nicht erstarrte, waren durch Aufnahme mit den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, auch nicht im Vacuum, Krystalle zu erhalten, mit Ausnahme solcher, die als das Ausgangsmaterial wieder erkannt wurden.

Spaltungsversuche mit dem Oxydationsprodukt des o-Amido-p-Ditolylamins.

Wie O. Fischer und L. Sieder[1]) mitgeteilt haben, entsteht bei der Oxydation der salzsauren Lösung des o-Amido-p-Ditolylamins durch Eisenchloridlösung eine blutrote Farblösung, aus welcher sich nach einigem Stehen ein fast schwarzer, krystallinischer Niederschlag absetzt. Dieser Niederschlag ist eisenhaltig und sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure. Übergiesst man denselben mit Ammoniak, so wird er schön rot. Die abgeschiedenen roten Flocken wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrocknet und nachher mit Benzol ausgekocht, wobei Eisenoxydhydrat zurückbleibt. Die orangerote Benzollösung schied nach sehr starker Konzentration granatrote Spiesse ab. Die rote Verbindung schmilzt bei 188°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und ist ziemlich leicht in Toluol, Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Ligroin löslich. Sie ist schwachbasisch, so zwar, dass ihre Salze dissozieren. O. Fischer und L. Sieder haben angenommen, dass sich die Base in folgender Weise bildet

$$2\ C_{14}H_{16}N_2 + 2\ O = C_{28}H_{27}N_3O + NH_3 + H_2O.$$

Um die Konstitution dieses roten Körpers zu ergründen, wurden zunächst Spaltungsversuche mit verdünnter Schwefelsäure im Einschlussrohre durch Erhitzen auf 180° gemacht, jedoch wurde hierbei blos das schwefelsaure Salz des Oxydationsproduktes erhalten. Die Spaltungsversuche mit Salzsäure und Eisessig verliefen auch resultatlos. Es wurden dann Versuche gemacht, indem man alkoholische Kalilauge auf den roten Körper längere Zeit einwirken liess, und waren diese Versuche mit einigem Erfolg gekrönt.

1) Ber. 23. 3801.

$2^1/_2$ gr des Oxydationsproduktes wurden mit der für 1 Molekül berechneten zwei- bis dreifachen Menge zehnprozentiger, alkoholischer Kalilauge mindestens dreissig Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich am Boden der Kochflasche feine, rotbraune Nadeln ab, die abfiltriert, mit heissem Wasser tüchtig ausgewaschen und aus heissem, absoluten Alkohol in hochroten Nadeln erhalten wurden. — Das Filtrat zeigte einen stark ausgeprägten Geruch nach Nitrilen; in demselben konnte auch Ammoniak nachgewiesen werden.

Der Körper schmilzt bei 260° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Die Analyse ergab dieselben Zahlen wie die des roten Oxydationsproduktes, und zwar bei zwei aufeinanderfolgenden Analysen.

Es wurde gefunden:

C = 79,55 %	79,79 %
H = 6,79 „	6,45 „
N = 10;24 „	

Sieder fand für das Oxydationsprodukt:

C = 79,8 %	80,1 %
H = 6,6 „	6,5 „
N = 10 „	

Berechnet für $C_{28}H_{27}N_3O$:

C = 79,8 %
H = 6,4 „
N = 9,9 „

Dass der Körper ganz verschieden von dem Oxydationsprodukt war, ergab zunächst das äussere Aussehen, ferner der Schmelzpunkt, der bei 260° lag, also 72° höher, als der des Oxydationsproduktes und endlich die Färbung durch konzentrierte Schwefelsäure; denn während sich das Oxydationsprodukt darin mit malven-

roter Farbe löste, wurde der neue Körper durch dieselbe violett gefärbt.

Es lag die Vermutung nahe, dass man es mit einer polymeren Verbindung zu thun haben könne, und wurden deshalb Molekulargewichtsbestimmungen im Beckmann'schen Apparate gemacht. Da die Substanz in den gewöhnlich zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln in der Kälte nicht löslich war und kurz vor dem Gefrieren jedesmal wieder auskrystallisierte, so musste man sich der Molekulargewichtsbestimmungsmethode durch Siedepunktserhöhung bedienen und zwar wurde als Lösungsmittel thiophenfreies Benzol, das man vorher einigemal hatte ausfrieren lassen, verwandt.

Die Siedepunktserhöhung betrug bei vier Bestimmungen für das von O. Fischer und L. Sieder dargestellte Oxydationsprodukt

0,1906°.

Es ergab dies bei 0,543 gr angewandter Substanz und 15,80 gr Benzol nach der Formel

$$M = \frac{\Phi \cdot p}{T_1 - T_0}$$

die Zahl 481.

Die Erhöhung bei vier Bestimmungen des aus dem Oxydationsprodukte mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen roten Körpers betrug im Durchschnitt

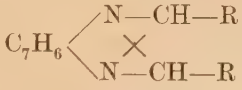
0,174°

bei 0,5831 gr angewandter Substanz und 19,18° Benzol. Als Molekularzahl wurde nach derselben Formel die Zahl 466 gefunden.

Wenn man bedenkt, dass die Apparate, die zur Verfügung standen, nicht mit all den Hilfsmitteln ausgerüstet waren, die zu einer genauen Molekulargewichtsbestimmung nötig sind; wenn man ferner in Erwägung zieht, dass bei einem so hohen Molekulargewicht, das beinahe die

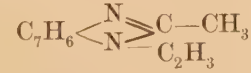
Zahl 500 erreicht, die Temperaturerhöhung eine sehr kleine ist und dass hierbei kleine Fehler in der Ablesung eine unverhältnismässig grosse Änderung der Molekularzahl hervorrufen; und wenn man endlich bedenkt, dass die Molekulargewichtsbestimmungsmethode durch Siedepunktserhöhung im allgemeinen keine so guten Resultate liefert, wie diejenige durch Gefrierpunktserniedrigung, so können die gefundenen Ergebnisse noch als ganz gute bezeichnet werden. Jedenfalls ist damit, dass sowohl die Analyse dieselben Zahlen ergeben hat, als auch damit, dass annähernd dieselben Molekularzahlen gefunden wurden, bewiesen, dass der durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das von O. Fischer und L. Sieder dargestellte Oxydationsprodukt erhaltene Körper keine polymere Verbindung desselben ist, sondern dass sehr wahrscheinlich ein Umlagerungsprodukt vorliegt. Doch bleibt die Konstitution dieses Körpers noch aufzuklären.

Ladenburg[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine unter Wasseraustritt Körper entstehen, die er Aldehydine nannte. Er gab denselben folgende hypothetische Konstitution:



Hinsberg[2]) wies dann später nach, dass diese Aldehydine nichts anderes als Anhydrobasen waren, und dass somit die von Ladenburg angenommene Konstitution mit gekreuzten Bindungen hinfällig sei. Er setzte jedoch die Ladenburg'schen Versuche fort, indem er speziell das Verhalten von Adehyden der Fettreihe gegenüber den o-Diamidoverbindungen[3]) prüfte.

So liess er unter anderem 2 Moleküle Acetaldehyd auf 1 Molekül Toluilendiamin in essigsaurer Lösung einwirken und erhielt dadurch ein äthyliertes Äthenyldiamidotoluol, das identisch mit der von Hübner[4]) durch Äthylieren von Äthenyldiamidotoluol dargestellten, echten Anhydrobase ist. Dieser Körper hat demnach folgende Zusammensetzung:



1) Ber. X. 1135.
2) Ber. XIX. 2025.
3) Ber. XX. 1588.
4) Ann. 210. 350.

Mit Isobutylaldehyd erhielt Hinsberg das analoge Isobutenyldiamidotoluol

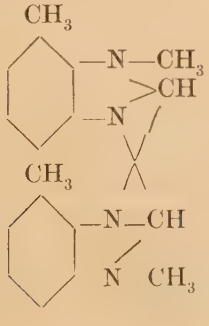
$$C_7H_6<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Er schrieb nun dieselben Reaktionen allen anderen Fettaldehyden zu. O. Fischer und H. Wreszinski haben jedoch später gezeigt, dass der Formaldehyd nur in saurer Lösung so einwirkt, während bei der Einwirkung auf neutrale Lösung polymere Körper von ganz anderen Eigenschaften entstehen. Vorliegende Arbeit verdankt hauptsächlich ihre Entstehung dem Wunsche, zu sehen, wie das von O. Fischer und H. Wreszinsky auf diese Weise dargestellte Aldo-Toluilendiamin sich oxydierenden und reduzierenden Agentien gegenüber verhält

Das Aldotoluilendiamin wird dargestellt, indem man 4 gr Meta-p-Toluilendiamin in 30 gr absolutem Alkohol löst und dazu 5 gr 40 % Formaldehyd giebt. Diese Lösung wird am Rückflusskühler ungefähr 5 Minuten lang gekocht und scheidet sich schon in der Hitze ein dichter, weisser Krystallbrei ab, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Der Niederschlag wurde dann auf ein Filter gebracht und mit Alkohol so lange gewaschen, bis letzterer farblos ablief. Der Körper wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisirt und in rein weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 229—233°. Das Produkt löst sich schwer in kaltem Benzol, Äther und heissem Alkohol, leicht in Eisessig und heissem Benzol. Die Benzollösung färbt sich bei längerem Stehen rot; giebt man zu dem Aldo-Toluilendiamin konzentrierte Salzsäure, so löst es sich darin mit gelber Farbe, die beim Erhitzen wieder verschwindet. Der Körper hat nach der Analyse von Wreszinsky die Zusammensetzung

$$C_{18}H_{20}N_4$$

und die Konstitution:



Giebt man zu der salzsauren Lösung der Base Goldchlorid; so wird dasselbe reduziert und es bildet sich der Goldspiegel. Das Silbersalz darzustellen, scheiterte aus demselben Grunde.

Reduktion mit Natrium.

2 gr Aldotoluilendiamin wurden der leichteren Löslichkeit wegen in Amylakohol gelöst und in die am Rückflusskühler kochende Lösung allmählich die 4—5fache Menge met. Natrium zugegeben. Hierauf wurde Wasser zugesetzt, bis sich alles Natriumalkoholat gelöst hatte und dann der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Es schieden sich hierbei am Boden des Gefässes krystallinische Substanzkügelchen ab, die als Benzol umkrystallisiert, am Schmelzpunkte wieder als das unveränderte Ausgangsmaterial erkannt wurden. Die Quantität des wiedererhaltenen Aldo - Toluilendiamins liess darauf schliessen, dass das Natrium in keiner Weise eingewirkt hatte.

Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

3 gr Substanz wurden mit der 4—5fachen Menge Jodwasserstoffsäure und circa $^1/_4$ gr amorphen Phosphor im Einschlussrohre bei verschiedenen Versuchen auf 100°, 150° und 200° erhitzt. Bei letzteren 2 Temperaturen erfolgte beim Aufblasen der Röhre eine heftige Explosion. In allen Fällen hatte sich eine schmierige, verharzte, schwarze Masse abgeschieden. Dieselbe wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, jedoch war keine konstante Übergangstemperatur zu erhalten. Es wurden Versuche gemacht, durch Aufnahme der Schmiere in den verschiedensten Lösungsmitteln Krystalle zu erhalten, jedoch lieferten dieselben nur negative Resultate.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

5 gr Substanz wurden möglichst fein gepulvert und in einem halben Liter Wasser suspendiert. Unter Erwärmung auf 100° wurde allmählich die vierfache Menge Kaliumpermanganat, das in 4 % Lösung verwandt wurde, zugegeben. Nachdem man noch eine Weile hatte kochen lassen, wurde die Lösung heiss filtriert, mit Essigsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Es zeigte sich dabei, dass überhaupt nichts in Lösung gegangen war. Beim Auskochen des Braunsteins mit Benzol wurde das unveränderte Aldo-Toluilendiamin nahezu quantitativ wieder erhalten.

Oxydation mit Chromsäure.

2 gr Substanz wurden in Eisessig gelöst und in die kochende Lösung allmählich Chromsäure in Eisessig eingetragen. Es trat zunächst eine rote Färbung auf, die später dunkler wurde. Auch wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, Natronlauge bis zur schwachbasischen Reaktion zugegeben und mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das intensiv nach Buttersäure roch; ein Beweis völlig eingetretener Zersetzung.

Jodmethyl und Aldotoluilendiamin.

4 gr der Base wurden in einer Einschlussröhre mit ungefähr 5 gr Methylalkohol und 10 gr Jodmethyl im Wasserbade auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre, die ziemlich viel Druck hatte, schied sich ein dichter Krystallbrei von gelblich gefärbten Nadeln ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert, ganz schwach gelb ge-

färbte Nadeln vom Schmelzpunkte 223 lieferten. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab

44,21% Jod.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4 \cdot CH_3J$

44,09% Jod.

Er löst sich leicht in Alkohol, Äther und Wasser und färbt sich am Lichte gelb.

Jodäthyl und Aldotoluilendiamin.

Die Bildung dieses Additionsproduktes geht unter denselben Bedingungen vor sich, wie die mit Jodmethyl. Als Endprodukt werden auch lichtempfindliche, schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten, die bei 205° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab

41,99% Jod.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4 \cdot C_2H_5J$

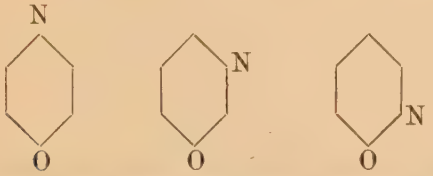
42,05% Jod.

Oxydation von Orthoamidophenol.

Als Oxazine bezeichnet man eine Reihe von Farbstoffen, welche sich von dem Chromogen

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}>C_6H_4$$

ableiten, das A. Bernthsen durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzkatechin dargestellt und als „Phenazoxin“ bezeichnet hat. O. Widmann[1]) fasst in seiner: „Zur Nomenklatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten“ den Begriff der „Oxazine“ oder „Azoxine“ noch weiter, indem er die Definition giebt: Azoxin bedeutet eine solche Verbindung, welche einen sechsgliedrigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehenden, von acht Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält. Er unterscheidet drei Klassen von Azoxinen, welche sich von den drei Kernen



ableiten lassen und bezeichnet diese Klassen als Pazoxine (Paraazoxine) — Mazoxine (Metaazoxine — und Oazoxine (Orthoazoxine).

Bei der Oxydation des o-Amidophenols durch Quecksilberoxyd bin ich auf einen Körper gestossen, der einen Ring von obenerwähnter Beschaffenheit enthält.

1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 38 S. 197.

Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf Orthoamidophenol.

2 gr o-Amidophenol wurden in etwa 120 gr thiophenfreiem Benzol gelöst und einige Kubikcentimeter absoluten Alkohol zugefügt. In die kochende Lösung wurde dann ganz allmählich die sechsfache Menge gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Die Lösung färbte sich hierbei dunkelrot. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung schied sich das Oxydationsprodukt als dunkel rotbraunes Pulver ab. Der Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Da er sich sehr schwer darin löste, musste er einige Stunden am Rückflusskühler damit ausgekocht werden. Er wurde in kleinen Warzen vom Sm. P. 249 erhalten, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön violetter Farbe lösten; die Färbung wurde bei Zusatz von Wasser prachtvoll rot.

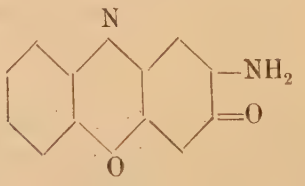
Die Analyse ergab

C = 67,86 %
H = 4,09 „
N = 12,97 „

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_2$

C = 67,92 %
H = 3,77 „
N = 13,20 „

Der Körper hat demnach die Konstitution:



Er löst sich in Alkohol, Äther und Benzol.

Das Platindoppelsalz.

Dasselbe wird aus der alkoholischen, salzsauren Lösung, der kochend Platinchlorid zugesetzt wird, nach dem Erkalten derselben in schön ausgebildeten, tiefroten, glänzenden Krystallen erhalten, die sehr schwer in Wasser löslich sind. Das Salz enthält Krystallwasser. Der Gewichtsverlust der im Wasserbade getrockneten Substanz betrug nach mehrstündigem Trocknen bei 140° etwas über 4 %.

Die Analyse ergab

23,41 % Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_2HCl)_2Pt \cdot Cl_4$

23,38 % Pt.

Das salzsaure Salz

wird erhalten, indem man zu der alkoholischen Lösung Salzsäure giebt. Nach dem Erkalten und Einengen der Lösung scheidet sich dasselbe in glänzenden, dunkelbraunen Nadeln ab, die schwer löslich in Wasser sind.

Die Chlorbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab

14,33 % Cl.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_2HCl$

14,68 % Cl.

Das Goldsalz.

Giebt man zu der alkoholischen, salzsauren Lösung Goldchlorid, kocht die Lösung und engt sie stark ein, so scheiden sich nach dem Erkalten schön ausgebildete, bronzeglänzende Nadeln ab.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab

35,39 % Au.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_2HCl)\,AuCl_3$

35,68 % Au.

Lebenslauf.

Ich, Oscar Conrad Friedrich Albrecht Jonas, wurde am 23. September 1869 zu Laasphe in Westfalen als Sohn des Fürstlich-Wittgensteinischen Domäneninspektors Ernst Jonas geboren. Nachdem ich die städtische Schule bis zu meinem 9ten Lebensjahre besucht hatte, wurde ich in einer Privatschule zum Eintritt in eine höhere Schule vorbereitet und Ostern 1882 in die Quarta des Königl. Realprogymnasiums zu Biedenkopf aufgenommen. Dort blieb ich bis Ostern 1887, in welchem Jahre ich in die Prima des Realgymnasiums zu Giessen eintrat. Ostern 1889 bestand ich dortselbst das Maturitätsexamen und ging dann nach Marburg, um Chemie zu studieren. Ich hörte hier die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. Zincke, Dr. Bauer, Dr. Melde und Dr. Kayser. Nach Verlauf von vier Semestern ging ich nach Erlangen um meine Studien fortzusetzen. Ich arbeitete hier im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer, dessen Anregung vorliegende Arbeit ihre Entstehung verdankt. Ferner hörte ich hier die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. O. Fischer, Dr. Hilger, Dr. Beckmann, Dr. Wiedemann, Dr. Reess und Dr. Paal. Am 2. Mai 1894 promovierte ich an letztgenannter Universität, indem ich in Chemie als Hauptfach, Physik und Botanik als Nebenfächer geprüft wurde.